

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 8 月 25 日 (25.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/078532 A1

- (51) 国際特許分類: G03H 1/02, G03F 7/004  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001971  
(22) 国際出願日: 2005 年 2 月 9 日 (09.02.2005)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2004-037504 2004 年 2 月 13 日 (13.02.2004) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目 1 4 番 1 号 Tokyo (JP).  
(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤 伸 (SATOU, Shin) [JP/JP]; 〒4550027 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 Aichi (JP). 岡崎 栄一 (OKAZAKI, Ei-ichi) [JP/JP]; 〒4550027 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 Aichi (JP). 谷内 健太郎 (YACHI, Kentarou) [JP/JP]; 〒4550027 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地  
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.  
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  
添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[ 続葉有 ]

(54) Title: VOLUME HOLOGRAM RECORDING MATERIAL AND VOLUME HOLOGRAM RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: 体積型ホログラム記録材料および体積ホログラム記録媒体

(57) Abstract: A volume hologram recording material for forming of a volume hologram recording film that is highly sensitive, excelling in after-recording storage stability and that exhibits a large refractive index difference between interference fringes, being desirable as a data recording system; and a volume hologram recording medium utilizing the same. There is provided a volume hologram recording material comprising a polymer matrix of three-dimensional crosslink structure, a polymerizable monomer and a tertiary amine compound as constituent components, wherein the polymer matrix is formed in the presence of the polymerizable monomer by a polymerization reaction different from the polymerization reaction of the polymerizable monomer.

(57) 要約:

高感度で記録後の保存安定性が良く、干渉縞の屈折率差が大きく、データ記録システムとして好ましい体積型ホログラム記録膜を形成するための体積ホログラム記録材料、及びそれを用いた体積型ホログラム記録媒体を提供する。

ホログラム記録材料は、3次元架橋構造を有するポリマーマトリックス、重合性モノマーおよび3級アミン化合物を構成成分とし、前記ポリマーマトリックスは、前記重合性モノマーの重合反応と異なる重合反応により、前記重合性モノマーの存在下で形成される。



WO 2005/078532 A1



---

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### 体積型ホログラム記録材料および体積ホログラム記録媒体

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、体積型ホログラフィ記録に適した材料及びホログラフィデータ記録システムとともに用いると有用な媒体に関する。

#### 背景技術

- [0002] ホログラムは2つの干渉縞がつくるパターンを感光材料に記録し、これに参照光と同じ方向から同じレーザ光を当ててやると、もと被写体のあった位置にそっくりの立体像が再生されて見える、というものである。このホログラム技術は、三次元画像表示装置や画像、ビット情報の大容量メモリーの分野で期待されている。
- [0003] ホログラムは干渉縞の記録形態により幾つかの種類に分類される。近年、干渉縞を記録層内部の屈折率差で記録するいわゆる体積ホログラムが、その高い回折効率や優れた波長選択性により、三次元ディスプレイや光学素子などの用途に応用されつつある。このような体積ホログラムを記録する感光材料としては、従来からハロゲン化銀や重クロム酸ゼラチンが使用されてきたが、これらは、湿式現像や煩雑な現像定着処理を必要とすることからホログラムを工業的に生産するには不適當であり、記録後も吸湿などにより像が消失するなどの問題点を有している。
- [0004] 光の干渉縞を屈折率の異なる縞として記録する体積ホログラムの感光材料として、近年、各種のフォトポリマー材料が提案されている。これらは、従来の銀塩感光材料や重クロム酸ゼラチン使用時に必要であった繁雑な現象処理が不要であり、且つ乾式プロセスだけで体積ホログラムが記録できるため、ホログラムを工業的に生産するのに有用といえる。
- [0005] 体積型ホログラムを製造するための感光性組成物としては、特公平6-100827号に開示されているような、ラジカル重合性モノマーとバインダーポリマー、光ラジカル重合開始剤、増感色素を主成分とするが、ラジカル重合性モノマーとバインダーポリマーの屈折率差を利用したものがある。すなわち、フィルム状に形成された該感光性組成物を干渉露光すると、光が強い部分にてラジカル重合が開始され、それに伴いラ

ラジカル重合性モノマーの濃度勾配ができ、光が弱い部分から強い部分にラジカル重合性モノマーの拡散移動が起こる。結果として干渉光の光の強弱に応じて、ラジカル重合性モノマーの疎密ができ、屈折率の差として現れる。この材料系は、バインダーポリマーが熱可塑性であるため、露光後の保存安定性、耐熱性に問題があり、また透明性に劣る。

[0006] また、ラジカル重合とカチオン重合を併用した材料系が報告されている。例えば特許第2873126号では、高屈折率ラジカル重合性モノマーとしてジアリルフルオレン骨格を有するモノマー及び該ラジカル重合性モノマーより屈折率が小さいカチオン重合性モノマーを使用した系が開示されている。この系では、ホログラム露光時にラジカル重合により高屈折率成分が重合し、次いで定着露光でカチオン重合により像を固定するものであるが、ホログラム露光時の感度が不十分である。

[0007] また、カチオン重合を利用した材料系が、例えば特表2001-523842に開示されている。この材料系では硬化収縮率が低いため、記録したホログラムの寸法安定性が高く、酸素による重合阻害を受けないという優位点があるが、露光前の保存安定性に劣り、記録速度の温度依存性が大きいという欠点がある。また、屈折率変調能を向上させるために非反応性の可塑剤などを使用するため、形成されたホログラムの皮膜強度に問題点を有しており、屈折率変調も十分ではなかった。

[0008] 特開平5-107999号公報においては、記録層を形成する感光材料としてフォトポリマー系の組成物、即ち、(イ)カチオン重合性化合物、(ロ)ラジカル重合性化合物、(ハ)前記(ロ)を重合させる光ラジカル重合開始剤系、及び(ニ)前記(イ)を重合させるカチオン重合開始剤系の各成分を含み、かつ前記(イ)の平均の屈折率が前記(ロ)の平均の屈折率より低い組成物が提案され、そしてこの組成物の使用によれば、回折効果、波長選択性、屈折率変調及び皮膜強度等にすぐれたホログラムが得られるとしている。

しかし、体積ホログラムの記録層を作成する際に、通常溶媒に溶解し乾燥する工程を必要としており、ボイドの発生等により記録層が不均一になりやすく、工業的に製造するには好ましくない。また、透明基板をスペーサーを介して張り合わせた形の注入方式の記録層を作成するのは困難であった。

[0009] 注入方式の記録層を作成が容易なものとして、特開平11-352303号公報では、3次元架橋ポリマーマトリックスおよび1種または複数の光活性モノマーから成り、少なくとも1種の光活性モノマーが、モノマー官能基の他に、ポリマーマトリックスに実質的に存在しない部分を含み、マトリックスポリマーおよび1種または複数の光活性モノマーの重合から生じるポリマーが相溶性である光学製品が開示されている。この系では、3次元架橋ポリマーマトリックス前駆体を透明基板間に注入し、架橋させることにより、3次元架橋ポリマーマトリックスを形成させる。またこの際、モノマーは架橋反応とは独立しており不活性なため、マトリックスに取り込まれない。しかしながら、透明であるためには3次元架橋ポリマーマトリックスとモノマーが相溶性であるだけでなく、モノマーが記録時に重合して生成したポリマーとも相溶性であることが必要であるため、ポリマーマトリックス前駆体の架橋反応と独立してかつ記録前後を通じて相溶性であることを満たす、ポリマーマトリックス前駆体とモノマーとの組み合わせは限られ、特開平11-352303号公報に開示された光学製品では、感度が不十分で、屈折率差が小さく、また記録後の保存安定性も不足している。

特許文献1:特公平06-100827号公報

特許文献2:特許第2873126号公報

特許文献3:特表2001-523842号公報

特許文献4:特開平05-107999号公報

特許文献5:特開平11-352303号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 前述のように、体積型ホログラム記録膜を形成するために様々な材料系が開示されているが、高感度で記録後の保存安定性が良く、干渉縞の屈折率差が大きく、データ記録システム用として好ましい材料は未だ提供されていない。

本発明は、上記実状に鑑みて成し遂げられたものであり、感度が高く、また高い屈折率差が得られ、記録後の保存安定性に優れたホログラム記録材料、及びそれを用いた体積型ホログラム記録媒体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、3次元架橋構造を有するポリマーマトリックス、重合性モノマーおよび3級アミン化合物を構成成分とし、前記ポリマーマトリックスは、前記重合性モノマーの重合反応と異なる重合反応により、前記重合性モノマーの存在下で形成される体積型ホログラム記録材料及びこの材料からなる体積型ホログラム記録媒体に関する。

### 発明の効果

[0012] 本発明の体積ホログラム記録材料を用いることにより、感度および回折効率が高く、鮮明な画像を記録することができ、記録後の保存安定性に優れ、さらに記録層の作成時に、溶媒への溶解及び乾燥工程を必要としない体積ホログラム記録媒体を製造することができる。

### 発明を実施するための最良の形態

#### [0013] ○重合性モノマー

本発明における重合性モノマーは、ラジカル重合性基あるいはラジカル付加重合性基を有する化合物が好ましい。

好ましい重合性モノマーの例としては、(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、スチレン、置換スチレン、ビニルナフタレン、置換ビニルナフタレン、マレエートとビニルエーテルの混合物、ポリエンとポリチオール混合物、ビニルエーテル、アルケニルエーテル、アレンエーテル、ケテンアセタール、エポキシおよびオキセタン等が挙げられる。

(メタ)アクリレートおよびポリエンとポリチオール混合物は、重合速度が速いため、好ましい。

#### [0014] 1) (メタ)アクリレート

(メタ)アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及び2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアシル(メタ)アクリレート；フェノキシエチル(メタ)アクリレート等のフェノールのアルキレンオキシド付加物のアクリレート類及びそのハロゲン核置換体；エチレングリコールのモノ又はジ(メタ)アクリレート、トキシエチレングリコールのモノ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールのモノ又はジ(メタ)アクリレート及びトリプロピレングリコールのモノ又はジ(メタ)アクリレート等のグリコールのモノ又はジ(メタ)アクリレート；トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ト

リメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリヒドロキシエチルイソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等のポリオールの(メタ)アクリレート、並びにこれらポリオールのアルキレンオキサイド付加物の(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0015] 2) ポリエン

ポリエンとしては、o-,m-あるいはp-ジアリルフタレート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルビスフェノールA、トリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

[0016] 3) ポリチオール

ポリチオールとしては、エチレングリコールビスチオグリコレート、ブタンジオールビスチオグリコレート、ヘキサンジオールビスチオグリコレート、エチレングリコールビスチオプロピオネート、ブタンジオールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、トリヒドロキシエチルトリイソシアヌール酸トリスチオプロピオネート等が挙げられる。

[0017] 重合性モノマーは、硬化後の屈折率が1.55以上1.65未満であることが好ましい。

この場合の硬化は、必ずしも100%の硬化率ではないが、通常の光硬化手段により十分に硬化させた状態をいう。通常の光硬化手段では、重合性モノマーは未硬化の状態で僅かに残ることが多いからである。

重合性モノマーの硬化後の屈折率とポリマーマトリックスの屈折率との差( $\Delta n$ )は $3 \times 10^{-3}$ 以上であることが好ましい。

マトリックスとの屈折率変調を高めるために、マトリックスの屈折率が相対的に低い場合は、屈折率が高いフェニル(メタ)アクリレート、トリブロモフェニル(メタ)アクリレート、ジブロモフェニル(メタ)アクリレート、モノブロモフェニル(メタ)アクリレート、フェニルフェニル(メタ)アクリレート、クミルフェニル(メタ)アクリレートおよびそのアルキレン

オキシド変性体、ブロモスチレン、ジブロモスチレン、トリブロモスチレン等が好ましい。  
。

[0018] ○マトリックスポリマー

本発明において3次元架橋構造を有するマトリックスポリマーを形成するのに使用できる重合反応の例としては、カチオンエポキシ重合、カチオンビニルエーテル重合、カチオンアルケニルエーテル重合、カチオンアレンエーテル重合、カチオンケテンアセタール重合、エポキシ-アミン付加重合、エポキシ-チオール付加重合、不飽和エステル-アミン付加重合(マイケル付加による)、不飽和エステル-チオール付加重合(マイケル付加による)、ビニル-シリコンヒドリド付加重合(ヒドロシリル化)、イソシアネート-ヒドロキシ付加重合(ウレタン形成)、イソシアネート-チオール付加重合およびイソシアネート-アミン付加重合(ウレア形成)等がある。

[0019] 上記の反応は、適当な触媒により可能になり、または促進される。例えば、カチオンエポキシ重合は、 $\text{BF}_3$ を主成分にした触媒を用いて室温で速く起こり、他のカチオン重合はプロトン存在下で進行し、エポキシ-メルカプタン反応とマイケル付加はアミンなどの塩基により促進され、ヒドロシリル化は白金などの遷移金属触媒の存在下で速く進行し、ウレタンとウレア形成はスズ触媒が用いられるとき速く進行する。

[0020] 適度な可使時間が確保でき、温和な硬化温度で使用できるため、イソシアネート-ヒドロキシ付加重合、イソシアネート-チオール付加重合およびエポキシ-チオール付加重合が好ましい。

以下、これらの付加重合に用いることができる原料化合物について説明する。

[0021] 1) ポリイソシアネート

イソシアネート-ヒドロキシ付加重合又はイソシアネート-チオール付加重合で利用できるポリイソシアネートの例としては、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネート、あるいはこれらイソシアネートのビュレット体、イソシアヌレート体、アダクト体、プレポリマー体等が挙げられる。

[0022] 2) ポリオール

イソシアネート-ヒドロキシ付加重合で利用できるポリオールの例としては、低分子

量ポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトン、ポリカーボネートジオール等がある。低分子量ポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、シクロヘキサンジメタノール及び3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、あるいはこれらのエチレンオキシド変性体、プロピレンオキシド変性体等が挙げられる。

[0023] ポリエーテルポリオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられ、ポリエステルポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、シクロヘキサンジメタノール及び3-メチル-1, 5-ペンタンジオールと、アジピン酸、コハク酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸及びテレフタル酸等の二塩基酸又はその無水物等の酸成分との反応物が挙げられる。

[0024] 3) チオール

イソシアネート-チオール付加重合で利用できるチオール化合物の例としては、単純なチオール類のほかに、チオグリコール酸誘導体、メルカプトプロピオン酸誘導体が挙げられる。単純なチオール類としては、*o*-, *m*-あるいは*p*-キシレンジチオール等が挙げられる。

[0025] チオグリコール酸誘導体としては、エチレングリコールビスチオグリコレート、ブタンジオールビスチオグリコレート、ヘキサンジオールビスチオグリコレート等が挙げられる。

メルカプトプロピオン酸誘導体としては、エチレングリコールビスチオプロピオネート、ブタンジオールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、トリヒドロキシエチルトリイソシアヌール酸トリスチオプロピオネート等が挙げられる。

[0026] 4) エポキシ

エポキシ-チオール付加重合で利用できるエポキシ化合物の例としては、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等のポリオールのポリグリシジルエーテル、脂環式エポキシ、ビスフェノールA型エポキシ樹脂及びフェノール又はクレゾールノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0027] 5) マトリックスポリマーの反応性基

本発明において、3次元架橋構造を有するポリマーマトリックスに重合性モノマーと共重合可能な反応性基を導入することで、記録時に3次元架橋ポリマーマトリックスの反応性基と重合性モノマーが共重合させることができる。この共重合物は、重合性モノマーやそのポリマーとの相溶性が高いので、記録後も高度の透明性が保たれる。

その結果、記録後の回折効率を高くすることができ、記録データの読み取りを容易に行うことができる。

また、そのままではポリマーマトリックスとの相溶性が悪いものの、マトリックスとの屈折率差の大きい重合性モノマーを使用することができるので、記録後に形成される干渉縞の屈折率差を大きくすることができる。

さらに、記録時またはその後の処理により、熱可塑性ではない3次元架橋構造を有するポリマーマトリックスに重合性モノマーのポリマーを共重合させることができるため、記録後の保存安定性を高めることができる。

3次元架橋構造を有するポリマーマトリックスにおける反応性基は、記録前の材料の安定性が良く、記録速度が速いため(メタ)アクリロイル基が好ましい。

[0028] イソシアネート-ヒドロキシ付加重合を利用する場合、反応性基を導入するために使用できる原料化合物としては、ヒドロキシ基および反応性基をともに有する化合物、あるいは、イソシアネート基および反応性基をともに有する化合物を使用することができるが、工業的に入手しやすいヒドロキシ基および反応性基を有する化合物が好ましく、一例としては、ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレート化合物が挙げられる。

[0029] ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレート化合物の例としては、エポキシ(メタ)アクリレートと呼ばれるエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸の付加体が挙げられ、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等のポリオール、ポリグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸付加物、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の(メタ)アクリレート及びフェノール又はクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0030] イソシアネート-チオール付加重合あるいはエポキシ-チオール付加重合を利用する場合に、反応性基を導入する方法としては、チオール化合物を過剰に用い、さらに

ポリエンモノマーを共存させ、マトリックス硬化後、マトリックスに残存するチオール基とポリエンをラジカル付加重合させる方法を選択することもできる。

[0031] 3次元架橋構造を有するポリマーマトリックスにおける反応性基の濃度は、0.2〜10mol/kgが好ましく、0.4〜5mol/kgがさらに好ましい。反応性基が多すぎると、記録時のマトリックスの硬化収縮により記録像がひずむことがあり、反応性基が少なすぎると、十分な回折効率が得られなかったり、記録後の保存安定性が劣る恐れがある。

[0032] ・3級アミン

本発明において、3級アミンを配合すると、感度を向上させることができる。

好ましい具体例として、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、ジメチルアミノ安息香酸メチル、及び単官能あるいは多官能(メタ)アクリレートの(メタ)アクリロイル基に1級あるいは2級アミンを一部あるいは全部付加したアミン(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート等の3級アミノ基を有するアミノ(メタ)アクリレートがある。好ましい配合量は、0.1〜10質量%である。

[0033] ○その他の成分

・可塑剤

さらに低い屈折率を示す不活性な可塑剤(拡散剤)などの、他の添加物を用いても良い。低屈折率の可塑剤の例としては、ジオクチルアジペート、アセチルクエン酸トリブチルが挙げられる。

[0034] ・光重合開始剤

光重合開始剤は、モノマーの重合反応の形式に合わせて、光ラジカル重合開始剤や光カチオン重合開始剤などの中から適宜選択して用いる。

光ラジカル重合開始剤としては1, 3-ジ(t-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラキス(t-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、N-フェニルグリシン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、3-フェニル-5-イソオキサゾロン、2-メルカプトベンズイミダゾール、イミダゾール二量体類、CibaからCGI-784として市販されているビス( $\eta$ -5-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)フェニル]チタニウム、SpectraGroup LimitedからH-Nu470として市販されている5, 7-ジヨード-3-ブトキシ-6-フルオ

ロン等が挙げられる。

[0035] 光カチオン重合開始剤としては、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ホスホニウム塩、混合配位子金属塩、例えば、( $\eta^6$ -ベンゼン)( $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)鉄(II)、シラノール-アルミニウム錯体等を例示することができる。

[0036] ・増感色素

各レーザー光波長における感度を向上させる目的として、増感色素を添加することができる。

[0037] 好ましい増感色素としては、キサントゲン、チオキサントゲン、シアニン、メロシアニン、クマリン、ケトクマリン、エオシン、エリスロシン、チタノセン、ナフトセン、チオピリリウム、キノリン、スチリルキノリン、オキシノール、シアニン、ローダミン、ピリリウム系化合物が例示される。可視光領域に吸収波長を有する増感色素は、高透明性が要求される場合には、ホログラム記録後の後工程、加熱や紫外線照射により分解等により無色になるものが好ましい。

[0038] ○組成

重合性モノマーとポリマーマトリックス成分の好ましい配合割合は、各成分の重量比が1:99〜50:50であり、より好ましくは、5:95〜30:70である。

[0039] ○体積ホログラム記録媒体

体積ホログラム記録媒体の製造方法の好ましい一実施態様としては、本発明の組成物を、透明支持体中に注入する方法が挙げられる。透明支持体中に注入する方法としては具体的には、できあがった記録層の両側に透明支持体が設けられるように2枚一組の透明支持体を配置しておき、2枚の透明支持体の間に組成物を注入する方法、または、箱状の透明支持体に注入孔を設けておき、ここから組成物を注入する方法、あるいは、箱状の透明支持体の一面を開放しておき、組成物を注入あるいは滴下してから、開放した一面に透明支持体を被せて封じる方法が挙げられる。

[0040] そのほか、スピンコーター、グラビアコーター、コンマコーター、バーコーター等の方法により適切な基材に塗布することもできる。

体積型ホログラム記録材料層の厚みは10〜2000  $\mu\text{m}$ 、好ましくは100〜1000  $\mu\text{m}$

とするのが良い。

[0041] 体積型ホログラム記録用感光性媒体の基材としては、透明性を有するものであり、ガラス、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エチレン-ビニルアルコール、ポリビニルアルコール、ポリメチルメタクリレート、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリアミド、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリイミド等の樹脂が例示される。

[0042] 記録層の弾性率は、通常使用温度である0℃～50℃において、 $10^5$ Paから $10^9$ Paの範囲にあることが好ましい。 $10^5$ Pa未満の場合、十分な回折効率が得られなかったり、記録後の保存安定性が劣る場合がある。 $10^9$ Paより大きい場合、感度が低下することがある。

[0043] ○ホログラム記録

ホログラムの記録には可視レーザー光、例えば、アルゴンイオンレーザー(458nm、488nm、514.5nm)、クリプトンイオンレーザー(647.1nm)、YAGレーザー(532nm)等からのレーザー光が使用され、定法によりホログラムデータが記録層中に記録される。

[0044] ○記録媒体への記録方式

ホログラム記録方式として、偏光コリニアホログラム記録方式、参照光入射角多重型ホログラム記録方式等があるが、本発明の体積型ホログラム記録材料を記録媒体として使用する場合は、参照光と情報光が同軸上にあり高精度な位置決めが可能で振動対策が容易なことから、偏光コリニアホログラム記録方式が好ましい。

[0045] ○体積型ホログラム記録材料の用途

体積型ホログラム記録媒体以外に、本発明の体積型ホログラム記録材料の用途あるいは応用分野としては、光学素子、ディスプレイ・意匠性の付与、干渉計測、光情報処理、光情報記録がある。

光学素子の具体例としては、回折格子、POS用スキャナ、CD・DVDプレーヤ用光ヘッド、ビームスプリッター、干渉フィルター、航空機・自動車用ヘッドアップディスプレイ

一等が挙げられる。

ディスプレイ・意匠性の付与の具体例としては、ホログラムアート、室内外装飾、美術工芸品の記録、教育用材料、書籍・雑誌の表紙や挿絵、有価証券・IDカード・クレジットカード・キャッシュカード・テレホンカード等の装飾及び偽造防止、CT画像の立体視等が挙げられる。

干渉計測の具体例としては、物体の変位・変形の計測、物体の振動測定、光学面の精度測定(計算機ホログラム)等が挙げられる。

光情報処理の具体例としては、ホログラフィック・マッチトフィルターを用いたパターン認識、指紋照合等が挙げられる。

光情報記録の具体例としては、(高品位あるいはデジタル)テレビ放送、ビデオカメラ映像、監視カメラ映像等の画像記録、情報検索記録、図形文字入力装置、ホログラフィック連想メモリー等が挙げられる。

## 実施例

### [0046] <実施例1, 比較例1>

#### ・サンプル調製

下表の混合物を30〜40℃で2時間攪拌し、十分に溶解した。スライドガラスの3方の端に、スペーサーとして厚さ200  $\mu$  mの四フッ化エチレンシートを貼り、さらにスライドガラスをかぶせ、クリップで周辺を固定してサンプルセルとした。このサンプルセルの一端から混合物をセル内に注入し、室温で1晩放置してマトリックスを硬化し、反応性基を導入した3次元架橋構造を有するポリマーマトリックス及び重合性モノマーからなる記録層を形成した。

### [0047] [表1]

混合液配合組成

	80MFA <sup>1)</sup>	G-400 <sup>2)</sup>	HDI <sup>3)</sup>	DBTL <sup>4)</sup>	DBPA <sup>5)</sup>	Irg784 <sup>6)</sup>	DMBA <sup>7)</sup>
実施例1	20	80	62	0.02	10	2.8	3.9
比較例1	20	80	62	0.02	10	2.8	

[0048] 1) 80MFA: 共栄社化学製エポライト80MFA、グリセリンジグリシジルエーテルのエポキシジアクリレート

2) 旭電化製G-400: グリセリンプロピレンオキシド変性体(分子量400)

- 3) 旭化成製デュラネートHDI:ヘキサメチレンジイソシアネート
- 4) 旭電化製DBTL:ジブチルスズジラウレート
- 5) DBPA:ジブロモフェニルアクリレート
- 6) チバスペシヤルティーケミカルズ製Irgacure784:ビス( $\eta$ -5-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)フェニル]チタニウム
- 7) DMBA:N,N-ジメチルベンジルアミン

[0049] ・回折効率の測定

上記のように形成した記録層を波長532nmのグリーンレーザー (Coherent社製 Compass215M) により二光束干渉露光を行った(図1)。二光束干渉露光と同時に波長635nmのレッドレーザー (Coherent社製LabLasers) でホログラム形成過程をモニターし、回折効率を評価した。回折光強度は、パワーメーター (Advantest社製Optical Power Multimeter) で測定した。グリーンレーザーの強度は $20\text{mW}/\text{cm}^2$  (基材前面にて測定)、レッドレーザーの強度は $1\text{ }\mu\text{W}/\text{cm}^2$  (基材前面にて測定) とした。

[0050] ・保存安定性試験

また、前述の回折効率の測定の条件で40秒露光した後に1時間放置し、サンプルセルをオープンにて $40^\circ\text{C}$ で24時間加熱し、室温に冷却後、波長635nmのレッドレーザーで回折効率を測定した。

上記のようにして実施した回折効率の測定結果を下記表2に示した。

[0051] [表2]

回折効率結果

	露光時間 5 秒後	露光時間 40 秒後	保存安定性 試験後
実施例1	1 9 %	3 5 %	3 5 %
比較例1	1 0 %	3 3 %	3 0 %

[0052] 上記表2から、三級アミンを含有させることにより、記録層の回折効率が向上することがわかる。また、三級アミンにより高められた回折効率は、保存安定性試験後にお

いても維持されることがわかる。

従って、三級アミンを含有させることにより、体積ホログラム記録媒体の感度及び信頼性を共に向上させることができることが明らかである。

[0053] <実施例2, 比較例2>

○記録媒体を用いたホログラム情報記録

・サンプル調製

実施例1と同様の手順でサンプルセルを調製した。ただし、一方のガラス基材(50×50×1mm)をアルミ蒸着層(反射層)付きに変更し、スペーサーを500  $\mu$  mとして、記録層の膜厚を500  $\mu$  mとした(図2に断面図を示した)。

また、ポリマーマトリックスを形成するための加熱工程は、実施例1における加熱条件(30〜40℃、2時間)に代えて、80℃、2時間とした。

・データ記録

上記手順により記録層を形成したサンプルセルおよびオプトウエア社製コリニアホログラム情報記録装置SVRDを用いて、以下の条件でデータ記録を行った。記録再生時のレーザー照射を図2の上方向から行うよう記録媒体をホルダーにセットし、アルミ蒸着層(反射層)で焦点を結ぶように位置を調整した。読み取りは、書き込み30秒後に行った。情報パターンは標準装備(約1600バイトのテスト情報パターン)のものを用いた。

(データ記録条件)

記録再生用レーザー波長:532nm(Nd:YVO4)

記録レーザー強度:1.5mW(パルス幅 10nsec、繰返し間隔 50  $\mu$  sec)

情報光/参照光強度比=3

記録パルス数:200、1000、2000パルス

(データ読取条件)

読み取りレーザー強度:0.75mW〜0.1mW(パルス幅 10nsec、繰返し間隔 50  $\mu$  sec、CMOS画像の強度により調整)

読み取りパルス数:10パルス。

[0054] 上記のようにしてデータ記録した際のエラー率を下記表3に示した。

[表3]

記録データのエラー率 (ビット・エラー・レート)

パルス数	200	1000	2000
実施例 2	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$	$<10^{-4}$
比較例 2	$>10^{-1}$	$6 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$

[0055] 比較例2では、200パルスのエネルギーでの記録の場合にビットエラーレートの悪化が見られたが、実施例2では、ビットエラーレートの悪化は見られなかった。

比較例2では、1000パルスのエネルギーで記録した場合に、再生画像のゆがみ、にじみが見られたが、実施例2では、再生画像のゆがみ、にじみは見られなかった(図3)。

#### 産業上の利用可能性

[0056] 本発明の記録材料は、体積ホログラム記録媒体に適したものであり、記録層の作成時に、溶媒への溶解及び乾燥工程を必要としない。

本発明の記録材料からなる記録媒体は、回折効率が高く、感度が高く、滲みのない鮮明な画像を記録することができる。また、記録後の保存安定性に優れることから、大容量のホログラムデータを長期間保存する記録媒体として有用である。

#### 図面の簡単な説明

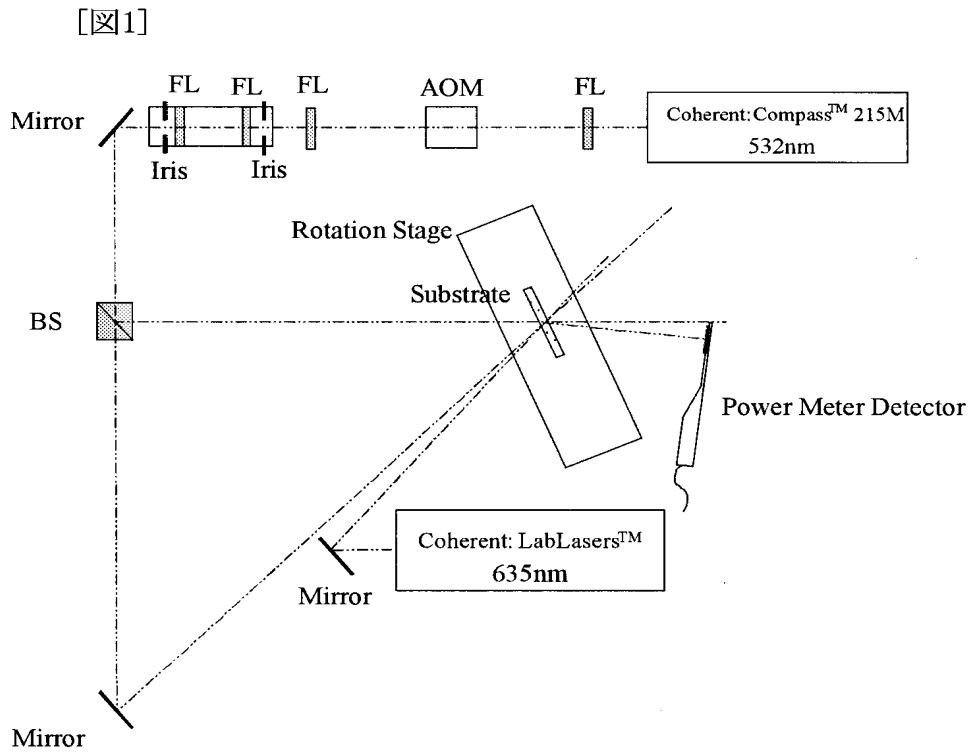
[0057] [図1]回折効率測定装置の構成を示す図である。

[図2]実施例2, 比較例2で調製したサンプルセルの断面図である。

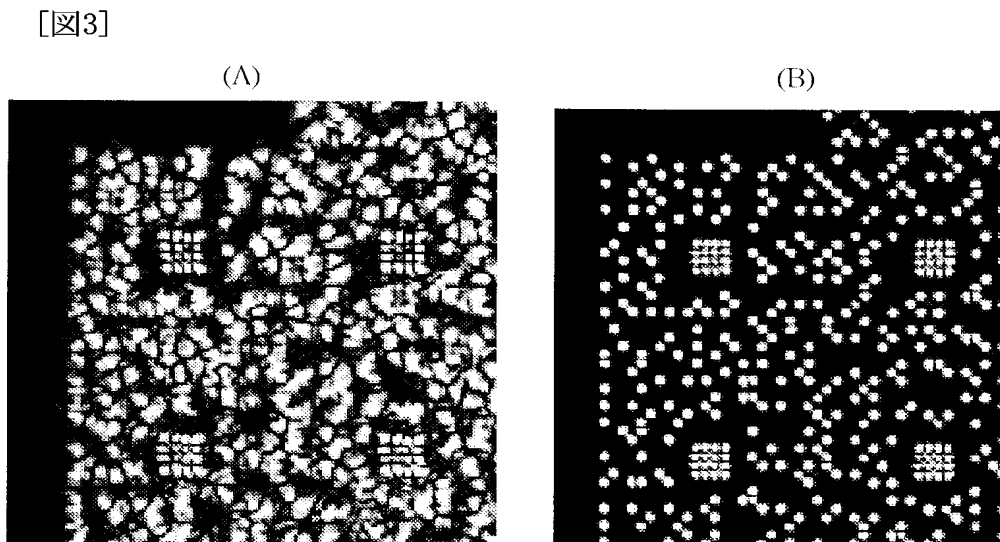
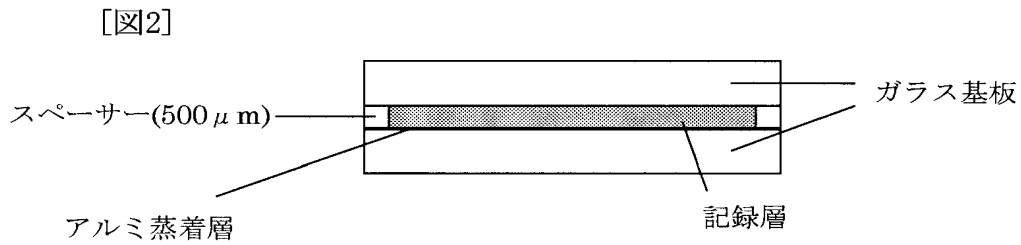
[図3]実施例2, 比較例2において、1000パルスのエネルギーで記録したデータの再生画像であり、(A)は比較例2の再生画像であり、(B)は実施例2の再生画像である。

### 請求の範囲

- [1] 3次元架橋構造を有するポリマーマトリックス、重合性モノマーおよび3級アミン化合物を構成成分とし、前記ポリマーマトリックスは、前記重合性モノマーの重合反応と異なる重合反応により、前記重合性モノマーの存在下で形成される体積型ホログラム記録材料。
- [2] 3次元架橋構造を有するポリマーマトリックスが重合性モノマーと共重合可能な反応性基を有する請求項1記載の体積型ホログラム記録材料。
- [3] ポリマーマトリックスにおける重合性モノマーと共重合可能な反応性基が(メタ)アクリロイル基である請求項2記載の体積型ホログラム記録材料。
- [4] ポリマーマトリックスがポリオールおよびポリイソシアネートとの付加重合により形成される請求項1乃至請求項3の何れかに記載の体積型ホログラム記録材料。
- [5] 可干渉な光の干渉により生じる干渉縞を、屈折率の差によって記録する媒体であり、厚さ100  $\mu$  m以上の記録層を有し、前記記録層は請求項1〜4の何れかに記載の体積ホログラム記録材料からなる体積型ホログラム記録媒体。



(FL: レンズ、Iris: 絞り、AOM: 変調器、BS: ビームスプリッター)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001971

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> G03H1/02, G03F7/004

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> G03H1/02, G03F7/004

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-352303 A (Lucent Technologies Inc.), 24 December, 1999 (24.12.99), Full text; all drawings; particularly, Claims 1 to 2, 8, 11 to 12; Par. Nos. [0021], [0032] & EP 945762 A1 & US 6103454 A & US 6482551 B1 & KR 99078200 A	1-5
X	JP 2003-43904 A (Infeizu Technologies Inc.), 14 February, 2003 (14.02.03), Full text; all drawings; particularly, Par. Nos. [0062] to [0063], [0066], [0074], [0085] & US 2002/0191236 A1	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 May, 2005 (12.05.05)

Date of mailing of the international search report

31 May, 2005 (31.05.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001971

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-318319 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 31 October, 2002 (31.10.02), Full text; all drawings; particularly, Par. No. [0016] & US 2002/0192601 A1	1
Y	JP 2004-29042 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology et al.), 29 January, 2004 (29.01.04), Full text; particularly, Par. Nos. [0047], [0049] & EP 1376268 A1 & US 2004/0096776 A1 & WO 02/61508 A1 & KR 2004026133 A	1

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> G03H1/02, G03F7/004

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> G03H1/02, G03F7/004

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-352303 A (ルーセント テクノロジーズ インコーポレイテッド) 1999.12.24, 全文、全図、特に、[請求項 1]-[請求項 2], [請求項 8], [請求項 11]-[請求項 12], [0021], [0032] & EP 945762 A1 & US 6103454 A & US 6482551 B1 & KR 99078200 A	1-5
X	JP 2003-43904 A (インフェイズ テクノロジーズ インコーポレイテッド) 2003.02.14, 全文、全図、特に、[0062]-[0063], [0066], [0074], [0085] & US 2002/0191236 A1	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.05.2005

国際調査報告の発送日

31.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森内 正明

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

2 V

9222

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-318319 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2002. 10. 31, 全文、全図、特に、[0016] & US 2002/0192601 A1	1
Y	JP 2004-29042 A (独立行政法人産業技術総合研究所 外1名) 2004. 01. 29, 全文、特に、[0047], [0049] & EP 1376268 A1 & US 2004/0096776 A1 & WO 02/61508 A1 & KR 2004026133 A	1